



Electronic and Spin Properties of Single Molecule Magnet with Scanning Tunneling Microscope

著者	Hou Jie
number	82
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第3164号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00123967

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	Hou Jie	提出年	平成 3 0 年
学位論文の 題 目	Electronic and Spin Properties of Single Molecule Magnet with Scanning Tunneling Microscope (走査型トンネル顕微鏡を用いた単一分子磁石の電子スピン特性)		

論文目次

Chapter 1: Introduction

Chapter 3: Investigation for VOTTPz/Au(111) system

Chapter 4: Spin controlling for SP and SP-DyN3O5 on Au(111)

序論

分子磁性の研究は基礎科学のみならず、電子のスピン自由度を用いた情報処理などを目指した高機能材料としての応用研究でも注目されている。分子の持つシャープな電子状態やスピン状態、あるいは構造と電子状態・スピン状態が密接に連動する性質を利用した研究に注目が集まる。このような応用において、分子と無機物質表面が形成する界面物性は重要であり、特に金属表面上における表面-分子あるいは分子-分子の相互作用と分子磁性が示す物性の研究が多くなされている。磁性分子の特性制御には配位子の調整が重要であるが、分子間の相互作用については分子骨格周辺の官能基が大きな役割を果たす。このような表面界面での磁気的な構造を原子レベルで明らかにする研究を行った。

第 3 章

この章では活性な配位子に置換することで、分子間あるいは分子-表面の相互作用が強化された場合にスピン挙動がどう変化するかを調べたが、その目的のために vanadyl tetrakis (thiadiazole) porphyrazine (VOTTPz) 分子が用いられている。tetrakis (thiadiazole) porphyrazine (TTPz) 配位子は、磁性分子としてよく研究されている phthalocyanine (Pc)に類似しているが、配位子周辺が S および N 原子で終端されており、化学的に活性である点が異なっている。この VOTTPz 分子を超高真空条件で清浄化された金表面に真空昇華法で転写し、ヘリウム温度で冷却可能な低温 STM で構造と電子・スピン状態を観察した。特に磁気特性を原子スケールで評価するために近藤状態を検出する手法を用いた。近藤効果は非磁性金属と相互作用する孤立スピが存在する場合、伝導電子が孤立スピを磁気的に遮蔽しスピン一重項を形成しようとする現象である。その結果、近藤クラウドと呼ばれるフェルミ準位付近に状態密度の高い電子状態が形成されるが、この状態を検出することでスピを検出する。微分コンダクタンス (dI/dV スペクトル) において、フェルミ準位周辺に鋭いピークとして出現する、近藤共鳴の解析

によって行ったものである。吸着構造には特徴的な2つの規則構造を観察し、**phaseI**および**II**と呼ぶ。**PhaseI** 相においては、すべての分子が分子面を金表面に平行に吸着し、**4x4** 構造とよばれる **commensurate** な2次元構造を形成した。この2次元構造の各分子で近藤共鳴を観察することで磁気構造を観察した。近藤共鳴は分子の内部でその形状を変化させた。これはトンネル電子が近藤状態を経てトンネルする経路と、直接金基板にトンネルする経路の干渉によって生じる、**Fano** 効果に起因するものであることを示した。分子内部における、近藤共鳴の変調の原因として、**TTPz** 配位子の4つの枝のうち、2つが金と強く結合し、2つが真空側に反って吸着することであることを提示した。結合の違いにより **Fano** 効果に差が生じており、分子内で **Fano** 効果の形状に差が生じた。このことは同時に、近藤共鳴の観察は分子内部の空間分解能をもった化学状態の分析に用いることが可能であることを示した。**PhaseII** においては分子が交互に傾いた複雑な構造を取ることを明らかにした。磁氣的構造として、近藤共鳴が周期的に出現・消滅することを検出した。このことを示すため、第一原理計算を行い、強磁性と反強磁性が混成する磁気秩序が生じることを示した。計算結果と、**RKKY** 現象と呼ばれる、下地金属を通じたスピン間の相互作用により、観察された近藤共鳴の振る舞いを理解することができた。

第4章

第4章においては **photochloic** 分子である **spiropyran (SP)** および **merocyanine (MC)** の変換を、トンネル電流によって誘起し化学分析を行った。**photochloic** 反応は波長の異なる光の照射と、昇温を組み合わせることで、分子の2つの状態を可逆的に変化させる現象である。ここではその **SP** から **MC** への遷移をトンネル電子が分子に与えるエネルギーで実現している。**SP** と **MC** の変化は **STM** 像では大きくないが、その化学変化をスピン挙動で明らかにした。**SP** においては近藤共鳴は観察されないが、**MC** においては近藤効果が観察された。これは従来の **ESR** 結果と一致し、**MC** においてラジカルが生じることに対応する。

論文審査の結果の要旨

分子の磁性の研究は基礎科学のみならず、スピンの自由度を用いた情報処理などを目指した高機能材料としての応用へ移行している。このような応用において、分子と無機物質表面が形成する界面物性は重要である。磁性分子の特性制御には配位子の調整が大きなパラメーターとして用いられるが、分子間の相互作用に置いては分子周辺の官能基が大きな役割を果たす。他方、材料としては単分子磁石 (single molecule magnet SMM) はその有力な材料である。SMM は単一分子で磁石の性質を示す分子であり、基本単位のスピン緩和時間が他の分子に比べて長く、緩和時間内ではその磁石としての特性を保持でき、SMM は大きな可能性を持った材料分子であると考えられている。

本論文に置いては表面に吸着した磁性分子の構造と電子・スピン構造の関係を、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて原子分子レベルから、明らかにしようとするものである。STM は原子レベルの空間分解能をもって分子の化学的な分析と、伝導特性測定の両方が可能であり、この分野の基礎科学の学理探求には最も適した測定手法と考えられる。分子として、フタロシアニン類似の配位子である tetrakis (thiadiazole) porphyrazine (TTPz) の中央に vanadyl(VO)を配した、vanadyl tetrakis (thiadiazole) porphyrazine (VOTTPz)を用いているが、この配位子はフタロシアニンが周囲が C-H によって終端されているのに対して、活性の高い S で終端されている。この違いがもたらす分子—表面あるいは分子—分子の相互作用が磁気的な特性にもたらす影響を調べるものである。試料は超高真空条件下、蒸着法により Au(111)基板上に昇華法により VOTTPz 分子を吸着させて作成されている。磁気モーメントの存在は、近藤共鳴の解析によって行ったものである。論文ではこの近藤状態を精密に測定することで、スピンの空間分布や分子—分子あるいは分子—表面相互作用を検知する化学分析手法として用いることに成功している。また短い分子間距離によって実現された、強い分子間相互作用により分子スピン間に金属表面を通じた RKKY 効果が発現することを示した。

同時に、フोटクロミック分子 (spiropyran (SP) と merocyanine (MC)) を SMM 分子と組み合わせることによって、原子的な分子操作でその SMM スイッチングを確認している。

これらの実験は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。Hou Jie の博士論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。